

GASEOUS-PHASE GROWTH OF COMPOUND SEMICONDUCTOR

Patent Number: JP60145999
Publication date: 1985-08-01
Inventor(s): SUNAKAWA HARUO; others: 01
Applicant(s): NIPPON DENKI KK
Requested Patent: JP60145999
Application Number: JP19840002907 19840111
Priority Number(s):
IPC Classification: C30B29/40
EC Classification:
Equivalents: JP1766704C, JP4057640B

Abstract

PURPOSE: To adjust always a composition ratio of Al in a growing film to the desired value, by measuring concentration of steam contained in a raw material gas of a hydride of an element of the group V in gaseous-phase growth, changing a feed amount of a raw material of alkyl compound.
CONSTITUTION: A compound semiconductor such as $Ga_{1-x}Al_xAs$, etc. containing Al by using an alkyl compound of an element of group III and a hydride of an element of group V is grown by organometallic gaseous-phase growth method. In the operation, concentration of steam in arsine of a raw material gas of a hydride of an element of the group V is measured. A feed amount of a raw material of alkyl compound of Al is changed depending upon the measured value, and a composition ratio of Al in the growth layer is corrected to the desired value.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-145999

⑬ Int.Cl.⁴
C 30 B 29/40

識別記号

庁内整理番号

6542-4G

⑭ 公開 昭和60年(1985)8月1日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 化合物半導体気相成長方法

⑯ 特 願 昭59-2907

⑰ 出 願 昭59(1984)1月11日

⑱ 発 明 者 砂 川 晴 夫 東京都港区芝5丁目33番1号 日本電気株式会社内
⑱ 発 明 者 寺 尾 博 東京都港区芝5丁目33番1号 日本電気株式会社内
⑲ 出 願 人 日本電気株式会社 東京都港区芝5丁目33番1号
⑳ 代 理 人 弁理士 内 原 晋

明 細 書

1. 発明の名称 化合物半導体気相成長方法

2. 特許請求の範囲

Ⅱ族元素のアルキル化合物と、V族元素の水素化合物を用いて、アルミニウムを含む化合物半導体を有機金属気相成長法によって成長するに際し、V族元素の水素化合物原料ガス中に含まれる水蒸気の濃度を測定し、これに応じて、アルミニウムのアルキル化合物原料の供給量を変化させてアルミニウムの組成比を所望の値にすることを特徴とする化合物半導体気相成長方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、半導体の気相成長方法、特に、アルミニウムを含む化合物半導体の気相成長に関するものである。

(従来技術とその問題点)

$Ga_{1-x}Al_xAs$ に代表されるアルミニウムを含む

Ⅱ-V族化合物半導体は光デバイス、高速デバイスとして重要である。これらの結晶成長方法として、Ⅱ族元素のアルキル化合物と、V族元素の水素化合物を用いる有機金属気相成長法は、その制御性の良さと生産性の高さから極めて有用な成長方法である。気相成長においては、成長速度の制御、混晶の場合の組成制御は基本的に重要なことであるが、有機金属気相成長法によってアルミニウムを含むⅡ-V族化合物半導体、例えば $Ga_{1-x}Al_xAs$ を成長させる場合、同一の成長条件で成長をしても、アルミニウムの組成比Xが変動することがあった。これは、例えば、池田らにより、1982年4月の第29回応用物理学会関連連合講演会予集、講演番号2p-I-17に示されているごとく、アルシンに含まれる不純物が関係していると推測されていたが、実際にアルシン中の何が原因であるかは明確でなかった。したがって、特にアルシンの交換時など、高品質で一定のXを持つ $Ga_{1-x}Al_xAs$ を得ることは困難であった。

(発明の目的)

本発明は上述の従来の方法における欠点を取り除き、成長させた膜中において常にアルミニウムの組成比を、目的とする値に制御できる化合物半導体気相成長方法を提供することを目的とする。

(発明の構成)

本発明によれば、Ⅲ族元素のアルキル化合物と、V族元素の水素化合物を用いて、アルミニウムを含む化合物半導体を有機金属気相成長法によって成長するに際し、V族元素の水素化合物原料ガス中に含まれる水蒸気の濃度を測定し、これに応じて、アルミニウムのアルキル化合物原料の供給量を変化させてアルミニウムの組成比を所望の値にすることを特徴とする化合物半導体の気相成長方法が得られる。

(本発明の作用・原理)

本発明者は、先に述べた $Ga_{1-x}Al_xAs$ の成長をトリメチルガリウム、トリメチルアルミニウムおよびアルシンを原料とする有機金属気相成長法によって行ない、アルシン中のどの不純物がアル

ミニウム組成比 X に影響を与えるかを詳細に実験した。この結果、アルシン中の水蒸気と、アルミニウムの原料であるトリメチルアルミニウムとが合流すると直ちに互に反応してしまうために反応管内の基板上まで所定のトリメチルアルミニウムが送られないことが X の減少を引き起こすことを見出した。また、従来、水蒸気とともに、酸素も X に何らかの影響を与えるのではないかと考えられていたが、酸素の場合はアルミニウムの組成比は何の変化も起さないことが判明した。さらに、アルシン中の水蒸気は、上記のアルミニウムの組成に大きく影響するが、成長層の品質例えばキャリア濃度やフォトルミネッセンスの強度などは大きく劣化させることはなく、十分実用的なものが得られることがわかった。従って、アルシン中の水蒸気の濃度を測定し、この水蒸気との反応によって減少してしまう分のトリメチルアルミニウムをあらかじめ余分に供給すれば目的とするアルミニウム組成 X を得ることが可能となる。水蒸気によって減少するトリメチルアルミニウムの量は、

成長条件によって多少変化するが、実験によれば存在する水蒸気量のほぼ $1/3$ のトリメチルアルミニウムが反応によりとりさられる。つまりトリメチルアルミニウム 1 に対して水蒸気 3 の割合で反応している。

(実施例)

以下、本発明を、トリメチルガリウムとトリメチルアルミニウムとアルシンを原料とし、水素をキャリアガスとする有機金属気相成長法による $Ga_{1-x}Al_xAs$ 成長において実施した場合を説明する。はじめに $X=0.33$ の成長層を得る目的で全流量 2.5 L/min. 、トリメチルガリウム分圧 5×10^{-5} 気圧、トリメチルアルミニウム分圧 2.5×10^{-5} 気圧、アルシン分圧 2×10^{-3} 気圧（アルシンは水素ベース $1\% \times 0.5\text{ L/min.}$ ）、成長圧力 1 気圧、成長温度 700°C として成長を行った。得られた $Ga_{1-x}Al_xAs$ 層の X の値を X 線ロックアップ法によって測定した結果は 0.28 であった。一方アルシン中の水蒸気濃度を露点計を使って測定した結果は 80 ppm であった。この水蒸気濃度は、

アルシンとトリメチルアルミニウムが合流する点では、合流することで $1/5$ に薄められ 16 ppm となるので、次にこれの $1/3$ に対応する 5.3 ppm 、すなわち 0.53×10^{-5} 気圧分だけトリメチルアルミニウムの供給量を増して 3.03×10^{-5} 気圧として成長を行なった所 $X=0.32$ となつてほぼ目的の組成を持つ $Ga_{1-x}Al_xAs$ を得ることができた。

(発明の効果)

実施例で説明したごとく、本発明によって、従来の方法での、アルミニウムの組成比の変動を、その原因であるアルシン中の水蒸気の濃度を測定し、あらかじめそれに対応してアルミニウムの原料の供給量を変化させることで補正して、目的とするアルミニウム組成比を再現性よく得ることが可能となった。この結果、アルシンの交換時の水蒸気濃度の変化あるいは、同一のアルシンを用いた場合でも、アルシンの使用に伴うアルシン容器内圧力の減少にもとづく水蒸気濃度の変化による組成の変動を完全に防止することができる。なお、アルミニウムの原料としてトリメチルアルミニウ

ムなど他の有機原料を用いた場合や、V族元素として橋を含む半導体の成長（この場合はフォスフィンが原料として用いられる）の場合にも全く同様の効果があるのは当然である。

代理人 弁護士 内原 晋

